

- 1.) Application de la spectrographie d'absorption infrarouge à l'étude de l'autoxydation des aldéhydes; déterminations du spectre caractéristique des peracides, produits intermédiaires de l'autoxydation.
- 2.) Influence de la pression partielle de l'oxygène sur l'intensité des bandes d'absorption infrarouge de l'ozone.

THÈSE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève
pour l'obtention du grade de Docteur ès sciences chimiques

par

IRMFRIED SPER

de Heidelberg (Allemagne)

Ingénieur chimiste diplômé de l'Université de Genève

Thèse N° 1226



Digitized by the Internet Archive
in 2026

- 1.) Application de la spectrographie d'absorption infrarouge à l'étude de l'autoxydation des aldéhydes; déterminations du spectre caractéristique des peracides, produits intermédiaires de l'autoxydation.
- 2.) Influence de la pression partielle de l'oxygène sur l'intensité des bandes d'absorption infrarouge de l'ozone.

THÈSE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève
pour l'obtention du grade de Docteur ès sciences chimiques

par

IRMFRIED SPER

de Heidelberg (Allemagne)

Ingénieur chimiste diplômé de l'Université de Genève

Thèse N° 1226

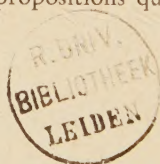
UNIVERSITÉ DE GENÈVE
FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des sciences, sur le préavis de Monsieur le professeur E. Briner, autorise l'impression de la Thèse présentée par Monsieur *Irmfried Sper*, ingénieur chimiste, intitulée:

- 1.) *Application de la spectrographie d'absorption infrarouge à l'étude de l'autoxydation des aldéhydes;
déterminations du spectre caractéristique des peracides, produits intermédiaires de l'autoxydation.*
- 2.) *Influence de la pression partielle de l'oxygène sur l'intensité des bandes d'absorption infrarouge de l'ozone.*

sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 14 juillet 1954.



Le Doyen:

Paul Wenger.

MEINEN LIEBEN ELTERN

Mein Dank für die nachstehende Arbeit, die ich im Wintersemester 1953/54 und im Sommersemester 1954 im Chemischen Institut der Universität Genf ausgeführt habe, gilt vor allem Herrn Prof. Dr. Emile Briner und Herrn Privatdozenten Dr. H. Paillard, die mir bei meiner Forschungsarbeit unermüdlich mit Rat und Tat beiseite gestanden sind. Nicht zuletzt danke ich auch Herrn Dr. Herrschmann für seine oft bewiesene Hilfsbereitschaft in jeder Hinsicht.

Heidelberg, Oktober 1954

PREMIÈRE PARTIE

Application de la spectrographie infrarouge à l'étude de l'autoxydation.
Détermination des spectres caractéristiques des peracides, produits intermédiaires de l'autoxydation.

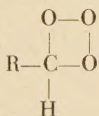
Partie générale

L'autoxydabilité ou propriété qu'ont des corps appartenant à différents groupes, de se combiner spontanément plus ou moins rapidement avec l'oxygène moléculaire, a fait l'objet de nombreuses recherches, tant expérimentales que théoriques. Parmi ces corps, les aldéhydes ont tout particulièrement retenu notre attention et c'est sur l'autoxydation de quelques uns de ces produits et spécialement sur l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque qu'a porté notre travail.

Pour l'étude expérimentale de ce problème on s'est adressé le plus souvent à la mesure de l'oxygène combiné ou à l'analyse des produits d'oxydation, notamment des corps peroxydiques. Dans nos recherches nous avons suivi, en nous servant de la spectrographie d'absorption infrarouge, surtout l'autoxydation. Notre méthode présente, par l'observation et la mesure des bandes, le grand avantage de connaître la nature des produits formés et l'évolution de ceux-ci au cours de l'autoxydation. A ce titre, il était à présumer qu'elle pourrait contribuer à améliorer nos connaissances de l'autoxydation, dont le mécanisme est loin d'être complètement élucidé.

En particulier le corps peroxydique, dont la formation nous est révélée par l'analyse iodométrique, est-il bien un peracide? Et si c'est le cas, peut-on mettre en évidence par cette méthode d'autres produits qui précèderaient le peracide dans l'autoxydation?

Ce dernier point revêt un grand intérêt; en effet, d'une part et du point de vue purement chimique, on admet souvent depuis Bach, Engler, Wieland et d'autres qu'il se forme en premier lieu un produit intermédiaire dit «moloxyde», dont la constitution selon Bach¹⁾ serait:



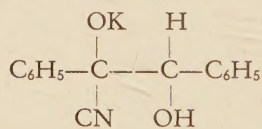
D'autre part et du point de vue physico-chimique, la fixation de l'oxygène sur l'aldéhyde s'effectuerait selon un processus de réaction en chaîne.

La spectrographie d'absorption infrarouge a été mise à profit, — pour la première fois à notre connaissance du moins — en vue d'une étude de l'autoxydation, dans une série de recherches faite dans notre laboratoire²⁾. Partant de ces résultats, on avait été conduit à attribuer à un corps intermédiaire, le moloxyde présumé, une bande d'absorption apparue très vite après le début de l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque. Mais comme, par la suite, des grandes difficultés d'interprétation se sont présentées, des nouvelles recherches ont été entreprises auxquelles nous avons collaboré.

Dans ce travail³⁾ nous avons pu prouver que la bande d'absorption, dont il vient d'être question, appartient en propre à l'acide perbenzoïque lui-même. Ce point été établi d'une façon péremptoire par la préparation d'un peracide benzoïque pur et dont les bandes d'absorption se sont montrées identiques à celles enregistrées dès le début et au cours de l'autoxydation.

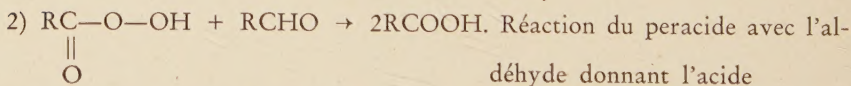
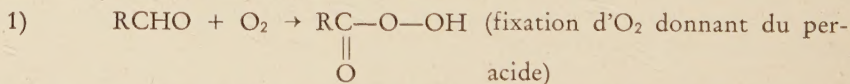
Cependant, comme il a été dit dans cette publication, on ne peut se baser sur ces résultats, pour affirmer qu'aucun corps intermédiaire autre que le peracide n'a pris naissance avant l'acide benzoïque dans l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque. Mais si de tels corps interviennent dans le processus—ceux par exemple envisagés dans le mécanisme de réaction en chaîne appliqué à l'autoxydation—leur instabilité fait qu'ils échappent à l'investigation au moyen de la spectrographie d'absorption infrarouge. En effet, on se basant sur le fait bien caractéristique, que le processus de l'autoxydation peut être empêché par la présence en très faibles proportions de corps réducteurs (dits antioxygènes, comme par exemple l'hydroquinone) on a pu conclure, que les produits intermédiaires intervenant dans la chaîne de réaction, doivent se trouver à des concentrations très faibles, (plus petites que 0,001 %) et par conséquent indécélabes à la spectrographie infrarouge.

Cependant il ne nous a pas paru exclu a priori, que dans certains cas exceptionnels, des produits intermédiaires d'une durée de vie suffisante puissent être détectés par ce moyen. Nous avons pensé en particulier à la réaction de condensation de deux molécules de benzaldéhyde en une molécule de benzoïne, cette réaction s'accomplissant seulement en présence d'une grande quantité de cyanure de potassium. Dans ce processus, en effet, un corps intermédiaire de constitution:



— il est signalé dans bien des ouvrages⁴⁾ — pourrait selon nous présenter une certaine persistance se prêtant à la détection par une bande. Or, les essais que nous avons faits sur cette réaction—ils seront mentionnés dans la partie expérimentale—n'ont conduit à aucun résultat positif.

Ainsi les études faites dans notre laboratoire³⁾ sur l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque, ont montré, que ce processus, tel qu'il se manifeste à la spectrographie, se réduit au système de deux réactions successives:



Ce mécanisme peut naturellement être étendu aux aldéhydes en général.

Dans ce système de réactions le corps qui présente un intérêt spécial, du point de vue spectral, est le peracide; car à notre connaissance, aucun peracide, avant les études faites dans notre laboratoire, n'a fait l'objet des mesures spectrographiques. C'est pourquoi nous avons tout spécialement fait porter notre travail sur l'étude spectrale des peracides.

Nous nous sommes donné pour tâche d'établir pour tous les peracides que nous avons étudiés, leurs spectres infrarouges caractérisés par les positions et le nombre de leurs bandes, ainsi que l'évolution de celles-ci. Sur ce dernier point, il y a lieu de rappeler les avantages de la spectrographie d'absorption infrarouge pour l'étude des systèmes en voie de transformation chimique. En effet, si les bandes nous

renseignent, par leur position sur la constitution de ces corps, la variation de l'intensité de ces bandes nous apporte de précieuses données sur la variation de concentrations des corps, autrement dit, sur l'évolution des systèmes soumis aux recherches. Ces avantages ont été en particulier mis à profit dans ce laboratoire pour l'étude de la formation des ozonides ainsi que pour la connaissance de la constitution de ces produits. (Voir les publications sur ce sujet dans les *Helv. chim. acta.*)

Notre attention s'est portée aussi sur les similitudes ou les différences apparues du point de vue spectral entre les peracides et d'autres corps peroxydiques. Les détails de nos recherches seront exposés dans la partie expérimentale, mais nous voulons relever ici quelques uns de leurs résultats les plus importants. Voici tout d'abord quelques données touchant l'acide perbenzoïque. Celui-ci revêt un intérêt particulier, car comme il a été montré dans la publication citée plus haut³⁾, il a fait l'objet de travaux par de nombreux chercheurs. On peut même s'autoriser à étendre la constatation relative à la formation primaire d'un peracide aux aldéhydes en général; car vraisemblablement, le mécanisme de base sera le même pour l'autoxydation de tous les aldéhydes.

Les résultats de nos déterminations spectrographiques seront indiqués plus loin dans 2 tableaux renfermant les bandes d'absorption apparues à l'autoxydation des différents aldéhydes de la série aromatique et aliphatique. On relèvera notamment, d'un aldéhyde à l'autre, les changements de positions de bandes homologues, que nous considérons comme caractéristique, dans le domaine spectral de 800 à 1400 cm^{-1} , que nous avons plus spécialement étudié. On ne s'étonnera pas de ces changements relativement forts de la position de bandes, depuis que l'on sait par des travaux de nombreux chercheurs et tout spécialement ceux de Jean Lecomte et de ses collaborateurs, combien marqués peuvent être les déplacements d'une bande caractéristique d'un groupement, du fait de modifications apportées à la molécule.

Dans la partie consacrée aux résultats, des remarques seront faites à propos de plusieurs de ces particularités. Mais nous voulons traiter ici encore un point important, touchant l'établissement d'une caractéristique spectrale, spéciale aux peracides dans le groupe général des peroxydes.

Les peracides appartiennent naturellement à ce groupe et à ce titre, ils comprennent le pont d'oxygène dans leur molécule. Mais, dans les peracides le pont d'oxygène est en outre relié au groupe carbonyle $\text{C}=\text{O}$. Les bandes caractéristique du pont d'oxygène ont fait l'objet de plusieurs publications. 5), 6), 7). Leadbeater, Shreve et Giguère attribuent à ce groupement une bande apparaissant dans l'intervalle, de 840 à 885 cm^{-1} . Shreve et collaborateurs y ajoutent une bande dans la région de 1000 cm^{-1} . Or ces deux bandes se retrouvent aussi et dans la même région spectrale dans les peracides qui nous avons étudiés. Les deux autres bandes que nous avons constatées dans les spectrogrammes relatifs aux peracides, l'une à 1125 cm^{-1} généralement assez forte chez les peracides aliphatiques, nous paraît attribuable au groupement percarboxyle— $\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$. En effet elle ne se



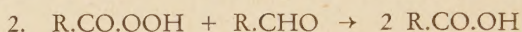
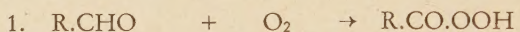
présente ni chez les peroxydes ni chez les hydroperoxydes. Cependant elle ne se retrouve pas non plus — à cette place du moins — dans les spectrogrammes de peracides aromatiques. Nous sommes conduits à admettre que pour cette classe de peracides, la bande a subi un fort déplacement qui l'a portée à la position 1270 cm^{-1} chez l'acide perbenzoïque, à 1250 cm^{-1} chez l'acide paraméthyl-perbenzoïque et à 1190 cm^{-1} chez l'acide peranisique. Des nouvelles déterminations, concernant d'autres peracides, apporteront des précisions sur ce point.

Dans les pages qui suivent nous exposerons les détails de nos recherches. Nous consacrerons ensuite quelques pages à une série de remarques inspirées par les nombreuses observations que nous avons faites dans l'application de la spectrographie d'absorption infrarouge à l'étude d'un système en voie de transformation.

Partie expérimentale

I. De l'autoxydation

Ainsi que nous l'avons dit, l'autoxydation des aldéhydes se fait selon le processus:



La première de ces réactions est très sensible à l'action de catalyseurs (benzoate de cobalt, par exemple) ou d'accélérateurs comme l'ozone et d'inhibiteurs comme les «antioxygènes» ou, dans une certaine mesure, l'eau. En revanche, la vitesse de la deuxième de ces réactions dépend pratiquement de la concentration en peracide⁸⁾. Comme notre étude portait essentiellement sur la mise en évidence de celui-ci à l'aide des spectres d'absorption infrarouge, nous avons intérêt à augmenter sa concentration en utilisant pour l'autoxydation un oxygène contenant en général de 0,1 à 0,5 % d'ozone⁹⁾. L'opération se réalise par simple barbotage du gaz dans une solution d'aldéhyde.

Nous avons constaté que des solutions titrant 10 millimol. d'aldéhyde pour 10 cm³ de dissolvant étaient les mieux adaptées aux mesures spectrophotométriques^{*}). Une durée d'autoxydation de 15 minutes (débit d'oxygène; 10 l/h, teneur en ozone généralement: 0,2 %, température ordinaire) est suffisante pour fixer sur l'aldéhyde le tiers environ de la quantité théorique d'oxygène et les diverses bandes d'absorption que l'on observe, sont suffisamment intenses et séparées pour que l'on puisse tenter leur identification. Des solutions plus concentrées donnent des bandes très larges, dont les maxima ne ressortent plus et peuvent se confondre. Le dissolvant utilisé est presque toujours le tétrachlorure de carbone qui n'est sensiblement pas attaqué par l'ozone et dont l'absorption dans l'infrarouge n'est pas gênante dans la région spectrale que nous avons examinée. Les aldéhydes ont été purifiés par double distillation et soigneusement desséché. La marche de l'autoxydation a été suivie dans certains cas par dosage de l'oxygène actif par iodométrie.

II. Etude des spectres d'absorption infrarouge

L'appareil à disposition était un spectrophotomètre enregistreur Perkin Elmer, modèle 12 C, équipé avec un prisme de chlorure de sodium. Ce dernier convient bien à la région spectrale 600 à 2000 cm⁻¹. Comme sa dispersion est un peu faible pour les fréquences élevées, nous l'avons remplacé pour certaines mesures par un prisme de fluorine qui donne une meilleure dispersion entre 1500 et 3500 cm⁻¹, mais les résultats obtenus n'ont rien apporté de nouveau. Comme la sensibilité de l'appareil diminue avec la fréquence, il est pourvu d'un dispositif d'ouverture automatique de la fente pour compenser cette diminution. Cette méthode permet l'ex-

^{*}) Nous avons fait quelques essais avec de l'aldéhyde benzoïque pur; il se forme du peracide, mais l'absorption est trop généralisée pour des mesures spectrophotométriques. Voir à sujet:

E. Briner, Ph. de Chastonay, I. Sper et H. Paillard, *Helvetica Chimica Acta*, t. 37, p. 344 (1954) et *Comptes rendus Acad. Sciences*, t. 238, p. 2211 (1954).

ploration rapide d'un spectre étendu, mais elle conduit facilement à des ouvertures de fente larges et à une diminution du pouvoir pratique de résolution, ce qui fait que certaines bandes rapprochées peuvent se confondre. Il est préférable d'étudier successivement de petites parties du spectre avec une fente constante, aussi fine que possible et un réglage au maximum de la sensibilité.

Pour la prise du spectre de la solution d'aldéhyde soumise à l'autoxydation, nous en prélevons un échantillon immédiatement après arrêt du courant d'oxygène ozoné ou non et nous l'introduisons dans une cuve scellée (fenêtres en chlorure de sodium), placée devant la fente du spectrophotomètre. L'épaisseur de la tranche de liquide est de 50 μ . La solution se trouve ainsi à l'abri de l'air et la seule réaction susceptible de se produire ensuite est celle du peracide formé avec l'aldéhyde en excès. Ainsi en prenant successivement des spectrogrammes immédiatement après arrêt de l'autoxydation, puis après un certain temps, on doit constater la diminution de l'intensité des bandes caractéristiques du peracide, l'augmentation de l'intensité de celles dûes à l'acide, les bandes de l'aldéhyde ne variant que faiblement. Finalement les bandes du peracide disparaissent en une à trois heures dans nos conditions d'expérience.

De telles observations permettent de distinguer les bandes propres à chacun des constituants du système. Il faut remarquer cependant que l'aldéhyde, le peracide et l'acide possèdent en commun un groupe $C=O$ et un reste hydrocarboné, R, ce qui se traduit par l'apparition, pour ces trois composés, de bandes de fréquences identiques ou à peu près, mais dont l'intensité peut être modifiée.

D'autre part, les peracides renferment une liaison $-O-O-$ («pont d'oxygène») dont nous avons pu mettre en évidence la fréquence caractéristique (840 à 880 cm^{-1}), mais une telle liaison se trouve aussi dans les peroxydes et hydroperoxydes qui, tout comme les peracides, donnent la réaction de l'oxygène actif. La mise en évidence d'une fonction percarboxyle $-C(=O)-O.OH$ à l'aide de l'infra-



rouge ou, d'une manière plus générale, la recherche systématique de bandes propres aux peracides et n'existant pas chez les autres peroxydes, ont retenu particulièrement notre attention. En effet et comme on le verra plus loin, les peracides présentent quelques bandes bien typiques que nous avons spécialement étudiées. Nous reviendrons donc sur ces divers points, mais on voit combien l'interprétation des spectres d'absorption infrarouge est délicate et nécessite un grand matériel expérimental autorisant de nombreuses comparaisons.

Pour des recherches quantitatives, on choisit une bande caractéristique du produit à doser, bien marquée, et ne chevauchant pas sur d'autres bandes. Le réglage des divers éléments du spectrophotomètre est fixe et l'épaisseur de la cuve constante. Le problème se simplifie si l'on peut procéder à un étalonnage avec des solutions titrées de produit pur, ce qui permet de vérifier la validité de la loi de Beer; ceci a été fait pour l'acide perbenzoïque en utilisant la bande d'absorption caractéristique de ce dernier, de fréquence 1270 cm^{-1} , dont le coefficient d'extinction ($\epsilon = 520$) est relativement élevé³).

III. Essais sur l'aldéhyde benzoïque

Les recherches sur l'application de la spectrographie d'absorption infrarouge à l'étude de l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque ont déjà fait l'objet de publications signalées précédemment²); en particulier et comme nous l'avons montré dans une note rectificative³), le seul produit intermédiaire décelable par cette méthode est l'acide perbenzoïque. Nous avons complété ces essais sur divers points et donnons ci-dessous quelques unes de nos observations.

Spectre d'absorption infrarouge de l'acide perbenzoïque:

L'acide perbenzoïque contient une liaison —O—O— du même type que celle existant dans l'eau oxygénée, H_2O_2 , et le peroxyde de deutérium, D_2O_2 . Ces corps ont fait l'objet d'une étude de Giguère⁶⁾ qui a pu mettre en évidence, soit à l'aide du spectre Raman, soit à l'aide du spectre infrarouge, une fréquence caractéristique de cette liaison à 883 cm^{-1} .

Nous avons effectivement trouvé une bande d'absorption à 883 cm^{-1} aussi bien dans le cas d'une solution d'acide perbenzoïque pur que dans celui d'une solution d'aldéhyde benzoïque soumise à l'autoxydation. L'existence du «pont d'oxygène» dans les peracides est ainsi confirmée, mais la présence d'une bande relative à cette liaison n'est pas suffisante à elle seule pour conclure à de tels corps; en effet les peroxydes se comporteront d'une manière analogue.

C'est la raison pour laquelle nous avons recherché si le groupe percarboxyle ne se traduirait pas dans les spectres d'absorption infrarouge par l'apparition d'une ou de plusieurs bandes typiques. Une étude comparative des spectres de l'aldéhyde, de l'acide, du peracide, de l'anhydride benzoïques et du peroxyde de benzoyle^{*)} nous autorise à attribuer en propre à l'acide perbenzoïque les bandes suivantes: (en cm^{-1})

Tableau no 1^{**)}

1270	1088	1063	883
------	------	------	-----

Ces bandes se retrouvent plus ou moins marquées pour les solutions d'aldéhyde benzoïque immédiatement après arrêt de l'autoxydation. Elles diminuent d'intensité lorsque le système est abandonné à l'abri de l'oxygène et finissent par disparaître. Cependant leur évolution n'est pas la même: la bande 1270 cm^{-1} due au peracide se confond assez rapidement avec celle, voisine, située à 1290 cm^{-1} , produite par l'acide; en revanche la bande 883 cm^{-1} , se trouvant dans un domaine spectral où n'existe qu'une certaine absorption généralisée, persiste plus longtemps. Des dosages d'oxygène actif confirment ces observations spectrophotométriques.

Nous avons déjà établi que la dernière bande citée dans le tableau est caractéristique du «pont d'oxygène»; on verra plus loin lorsque nous étudierons d'autres aldéhydes que les trois premières présentent des caractères permettant de les considérer comme typiques de la fonction peracide.

Etude comparative de l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque réalisée par l'oxygène seul, l'oxygène ozoné ou l'oxygène en présence de benzoate de cobalt³⁾.

L'acide perbenzoïque présente une forte bande d'absorption à 1270 cm^{-1} (courbe V, fig. 1). Or en comparant les courbes III et IV du même cliché, on voit d'emblée l'action fortement accélératrice de l'ozone sur la formation du peracide. L'effet du benzoate de cobalt (courbe I) est plus faible.

Un examen détaillé de tous les spectres obtenus dans ces expériences montre que le seul produit intermédiaire, décelable par spectrographie d'absorption infrarouge, lors de l'autoxydation, dans ces diverses conditions, de l'aldéhyde benzoïque est le peracide benzoïque.

*) Le peroxyde de benzoyle, dont le spectre d'absorption infrarouge a été étudié par divers auteurs et par nous-même, bien que renfermant la liaison —O—O— ne donne pas la bande caractéristique de cette dernière. Nous reviendrons sur ce point.

**) On note encore dans le spectre de l'acide perbenzoïque deux bandes caractéristiques, plus faibles, situées à 1766 et 1744 cm^{-1} , bien mises en évidence en employant le prisme de fluorine qui donne une meilleure dispersion dans cette région de l'infrarouge.

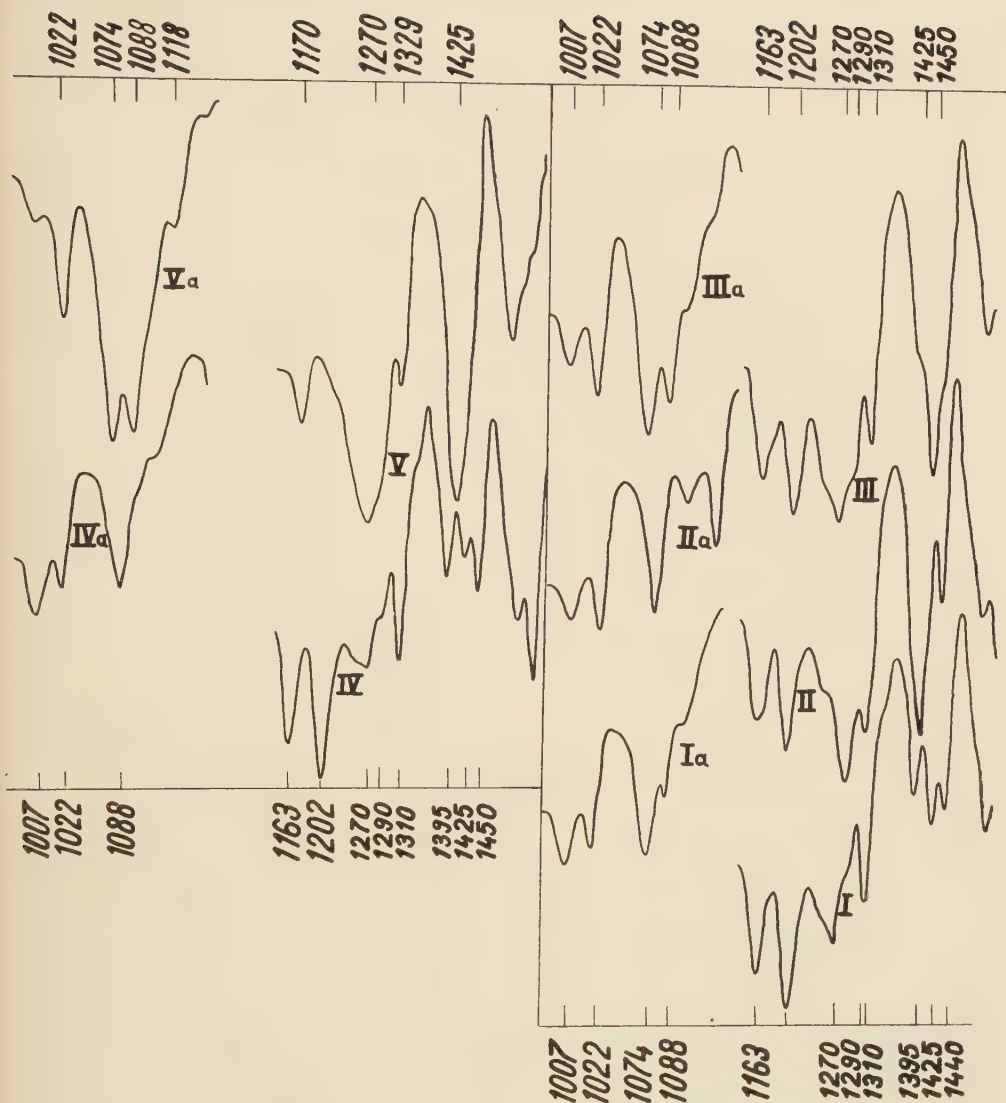


Fig. 1

Spectres IV et IV a. Après autoxydation durant 30 mn, en présence de O_2 , apparition de la bande 1270 cm^{-1} , moyenne (densité optique, $D = 0,62$) et de la bande 1088 cm^{-1} , très faible, non visible sur le dessin, car elle est adossée à une forte bande de l'aldéhyde.

Spectres III et III a. — Après autoxydation durant 30 mn, en présence de $O_2 + 0,2\%$ O_3 ; bandes 1270 cm^{-1} , très forte ($D = 1,71$); bande 1088 cm^{-1} assez forte.

Spectres II et II a. — Solution traitée comme ci-dessus, mais étudiée 3 h après arrêt de l'accès de O_2 ; bandes 1270 et 1088 cm^{-1} disparues.

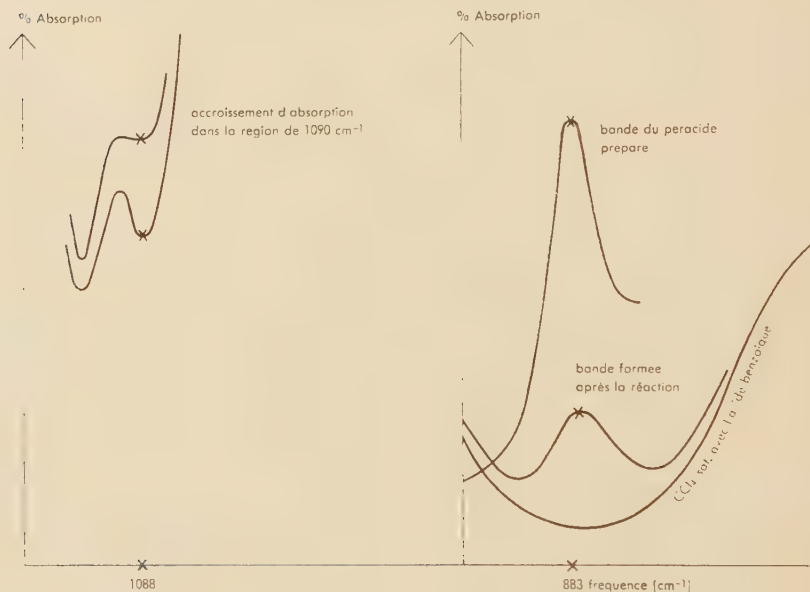
Spectres I et Ia. — Solution additionnée de 3% du catalyseur, benzoate de cobalt, après autoxydation durant 30 mn; bande 1270 cm^{-1} assez forte ($D = 1,15$), bande 1088 cm^{-1} faible.

Essai d'ozonation de l'acide benzoïque:

Comme lors de l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque, il ne tarde pas à se former de l'acide benzoïque selon le processus déjà décrit, et que nous utilisons généralement pour cette opération de l'oxygène à 0,2 % d'ozone, il était intéressant de rechercher une action éventuelle de ce dernier sur l'acide benzoïque. En étudiant deux bandes d'absorption du peracide, 1088 et 883 cm^{-1} , assez éloignées de celles de l'acide*), nous avons pu mettre en évidence une action de l'ozone assez dilué (0,5 % dans l'oxygène), l'acide se transformant en peracide. Cette réaction a été signalée¹⁰⁾

Figure 2

Mise en évidence de la réaction d'acide benzoïque avec l'ozone qui donne le peracide



La figure no 2 représente les variations d'une partie du spectre infrarouge de l'acide au fur et à mesure de son ozonation. A noter que nous n'avons pas trouvé, lors de ces expériences, de bandes situées aux environs de 1720 cm^{-1} que l'on pourrait attribuer à la formation d'un ozonide par action de l'ozone sur le noyau benzénique.

D'ailleurs pour attaquer ce noyau, il faut recourir à un ozone concentré 6 % et plus) comme le montrent les travaux de Wibault¹¹⁾.

IV. Essais sur les autres aldéhydes

Nous avons étudié les aldéhydes p- méthylbenzoïque et anisique (série aromatique), le propional, le butanal, l'isobutanol, le n. pentanal, le n. hexanal, le n. heptanal et le n. octanal (série aliphatique).

*) Dans ce cas particulier, on ne peut utiliser la bande caractéristique 1270 cm^{-1} du peracide; en effet, en présence d'un excès d'acide, elle se trouve masquée par la bande 1290 cm^{-1} de ce dernier.

En admettant par analogie avec l'aldéhyde benzoïque qu'il se forme, lors de l'autoxydation, les peracides correspondants, nous avons pu caractériser les bandes les plus intenses de ces derniers en observant l'évolution des divers systèmes après arrêt de l'autoxydation. Le tableau suivant donne les fréquences en cm^{-1} des bandes les plus nettes des peracides ainsi préparés. A titre comparatif, nous reproduisons aussi les données relatives à l'acide perbenzoïque.

Tableau no 2

	1	2	3	4
	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
Acide perbenzoïque	1270	1088	1063	883
p. méthylperbenzoïque	1250	1083	1051	883
peranisique	1187	1104	1036	877
Acide perpropanoïque	1165	1130	1108	872
perbutanoïque	1133	1089	1060	843
i. perbutanoïque	1125	1076	1028	843
perpentanoïque	1125	1068	1010	842
perhexanoïque	1125	1076	1028	880
perheptanoïque	1125	1089	1028	863
peroctanoïque	1125	1107	1076	870

Remarque: l'autoxydation des aldéhydes aliphatiques s'est faite avec un oxygène titrant 1% d'ozone.

Nous avons aussi étudié l'acide i. perbutanoïque dans un autre domaine spectral en utilisant le prisme de fluorine; nous avons pu noter une bande très faible située à 3500 cm^{-1} environ et deux autres plus marquées de fréquences 1815 et 1766 cm^{-1} . Nous avons observé que l'acide perbenzoïque se comporte d'une manière assez analogue.

Sauf dans le cas de l'acide peranisique que nous avons essayé de préparer par une autre voie (voir plus loin), nous n'avons pas fait de tentatives de ce genre pour obtenir les autres peracides à l'état pur, cette synthèse s'avérant probablement difficile en raison de leur instabilité. D'autre part, pour pouvoir disposer de données à titre comparatif, nous avons recherché dans la bibliographie des renseignements relatifs aux peroxydes et hydroperoxydes dont certains sont largement employés comme agents de polymérisation. Leadbeater⁵⁾, Shreve et ses collaborateurs⁷⁾ notent à propos de ces corps des bandes dont nous avons retrouvé un certain nombre chez les peracides; elles sont probablement attribuables aux liaisons $-\text{O}-\text{O}-$ (comme nous l'avons vu) et $-\text{O}-\text{O}-\text{H}$. Nous reproduisons ci-dessous quelques unes de ces données:

Tableau no 3	cm^{-1}	cm^{-1}
tert. butyle — hydroperoxyde	1250	887
cumène hydroperoxyde	1267	885
di-tert. butyle peroxyde	1250	877

Il faut encore noter à ce propos que dans le cas du peroxyde de benzoyle, la bande caractéristique de la liaison $-\text{O}-\text{O}-$ ne se manifeste⁵⁾ pas dans le spectre infrarouge comme l'ont observé divers auteurs et nous-même. En revanche une fréquence typique pour cette liaison apparaît dans le spectre Raman de ce composé^{5a)}. Ce

comportement est attribuable au fait que la molécule du peroxyde de benzoyle est symétrique*).

De l'inspection de ces tableaux, il résulte que tous les peracides sont caractérisés par quatre bandes bien nettes. D'autres bandes propres à ces composés existent très probablement comme le montrent les observations faites sur les acides perbenzoïque et iso-perbutanoïque; il n'y a cependant pas lieu de s'étendre davantage sur ce sujet.

Il apparait pour tous les peracides une bande comprise entre 840 et 890 cm^{-1} , bande que l'on retrouve dans l'eau oxygénée, les hydroperoxydes et les peroxydes; son attribution au «pont d'oxygène» est certaine.

On peut considérer que pour les peracides aliphatiques, la bande comprise entre 1125 et 1165 cm^{-1} est très caractéristique pour ces composés. En effet sa position dans les spectres varie peu et elle ne s'observe pas chez les hydroperoxydes et les peroxydes. Dans ces conditions on pourrait admettre que cette fréquence est attribuable à la fonction percarboxyle —C—O.OH et non au groupement —O.OH .



En l'absence d'un matériel expérimental suffisamment étendu, il est difficile de se prononcer. En effet et pour les trois peracides aromatiques examinés, cette bande est déplacée vers les fréquences plus élevées; en particulier, pour les acides perbenzoïque et p. méthylperbenzoïque, elle se trouve dans la région spectrale de 1260 cm^{-1} . En comparant avec les données que nous possédons sur les peroxydes et hydroperoxydes, on pourrait être tenté de considérer cette bande comme typique des groupes R—O—O—R ou R—O—O—H . Il n'est, non plus, guère possible de formuler un jugement sur le comportement de l'acide peranisique dont le spectre présente un aspect intermédiaire entre des acides perbenzoïque et p. méthylperbenzoïque et ceux des peracides aliphatiques.

Remarquons que les déplacements observés dans la position de bandes caractéristiques de tels ou tels groupes lorsqu'on passe d'un composé à un autre, ont été signalés par divers auteurs spécialistes de l'étude de l'infrarouge, notamment par J. Lecomte et ses collaborateurs. Nos constatations n'ont donc rien d'étonnant, mais elles soulignent les difficultés que présente l'interprétation de tels spectres.

Shreve et ses collaborateurs⁷⁾ mentionnent pour les peroxydes une bande dans le domaine spectral de 1000 cm^{-1} . Nous retrouvons pour tous les peracides que nous avons étudiés, une absorption à une fréquence un peu plus élevée, de 1010 à 1108 cm^{-1} . Cette bande se note aussi dans le spectre du peroxyde de benzoyle et dans celui de l'anhydride benzoïque ou oxyde de benzoyle. Elle ne peut donc être attribuée au «pont d'oxygène» comme l'ont proposé ces auteurs.

Nous ne pouvons nous prononcer encore maintenant sur l'origine des bandes situées dans la région spectrale de 1100 cm^{-1} (colonne 2, tabl. 2); elles sont cependant très caractéristiques des peracides en général.

V. Essais d'orientation sur trois autres aldéhydes

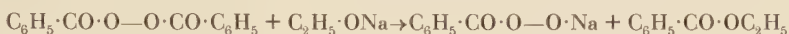
Nous avons tenté quelques essais avec d'autres aldéhydes, vanilline, pipéronal et furfural. Les deux premiers ont donné, lors de l'autoxydation, des concentrations en oxygène actif décelables iodométriquement, mais insuffisantes pour une recherche spectrophotométrique. Avec le furfural, nous avons constaté l'existence de trois bandes (1108 , 1056 et 841 cm^{-1}) pouvant être attribuées éventuellement à un peracide, mais trop peu marquées pour qu'on puisse formuler des conclusions.

*) La théorie complète des spectres d'absorption infrarouge et des spectres Raman rend compte de ce genre de phénomène, voir Herzfeld, Raman and infrared spectroscopy.

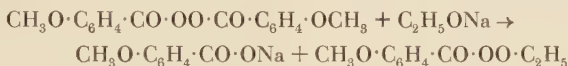
VI. Essais sur l'acide peranisique

Nous avons voulu compléter les expériences sur l'aldéhyde et le peracide benzoïques en préparant l'acide peranisique à partir du peroxyde d'anisoyle. En additionnant à une solution étherée de ce dernier une solution alcoolique d'éthylate de sodium, nous avons constaté la précipitation d'un sel de sodium qui aurait dû être celui du peracide attendu. L'examen spectrographique a montré que ce sel n'était pas celui du peracide, mais de l'anisate de sodium. L'acide libre a pu en être isolé et être, caractérisé par son spectre d'absorption infrarouge et son point de fusion. En revanche, la solution étherée, après séparation du sel, contient de l'oxygène actif et nous avons pu en extraire le perester qui présente la bande caractéristique de la liaison —O—O— à 880 cm^{-1} et réagit avec l'iodure de potassium, mais beaucoup plus lentement qu'un peracide. Ce corps, qui, à notre connaissance, n'avait pas encore été préparé, possède une odeur assez caractéristique et un point de fusion de 38° environ.

Ces constatations montrent que si la réaction du peroxyde de benzoyle avec l'éthylate de sodium aboutit à l'ester et au sel de sodium du peracide:



le peroxyde d'anisoyle, au contraire, donne le sel de l'acide et le perester:



Il y aurait là une influence du substituant en para qui mériterait d'autres recherches.

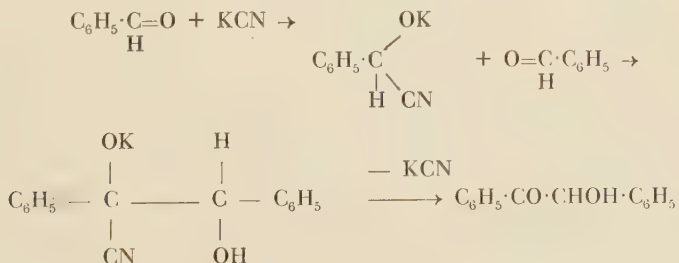
VII. Essais sur la benzoïne

Pour vérifier si la méthode utilisant les spectres d'absorption infrarouge se prête toujours bien à la recherche de produits intermédiaires dans certaines réactions complexes, nous nous sommes adressé à la synthèse de la benzoïne dont le mécanisme a fait l'objet de nombreuses études⁴).

On sait que cette réaction consiste en une condensation de deux molécules d'aldéhyde benzoïque en une molécule de benzoïne et qu'elle s'accomplit en présence de cyanure de potassium:

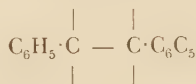


Le mécanisme réactionnel probable est le suivant:



Cette condensation se fait en milieu aqueux, mais comme l'eau est un dissolvant très gênant, par sa forte absorption propre, pour des études dans l'infrarouge, nous l'avons remplacée par de l'éthanol après nous être assuré que ce dissolvant n'exerçait pas d'influence sur la marche de la réaction.

Or, dans ce cas particulier, il a été impossible de déceler à la spectrographie d'absorption infrarouge des bandes pouvant se rapporter aux produits intermédiaires. On observe en effet des bandes de l'aldéhyde benzoïque dont l'intensité est décroissante, et une autre bande, de fréquence 973 cm^{-1} , d'intensité croissante; et qui est typique de la benzoïne elle-même, comme nous l'avons vérifié sur ce corps à l'état pur. Cette bande est probablement due au groupement



VIII. Quelques observations sur l'attribution des bandes d'absorption infrarouge

Ces essais montrent que la spectrophotométrie infrarouge n'est pas un procédé d'investigation général pour la recherche et la mise en évidence des produits se formant intermédiairement dans une réaction; cette méthode conserve toutefois une grande valeur tant pratique que théorique.

Cependant, dans l'application de la spectrographie d'absorption infrarouge à l'étude d'un système en voie de transformation chimique, comme c'est le cas d'un aldéhyde en présence d'oxygène, il y a quelques précautions à prendre en ce qui concerne l'attribution des bandes à des fonctions ou groupements déterminés. Nous indiquons ci-après quelques unes des observations que nous avons faites à ce sujet.

En général, pour résoudre des problèmes relatifs à la constitution de corps organiques au moyen de la spectrographie d'absorption infrarouge, par exemple l'attribution d'une bande caractéristique à une fonction, on détermine les bandes typiques d'un corps dont on connaît la constitution, puis on introduit dans la molécule la fonction ou le groupement dont on veut connaître les caractéristiques spectrales et l'on compare les deux spectres. L'application de cette méthode a permis souvent des déterminations importantes. Cependant, il est parfois dangereux d'en tirer des conclusions trop hâtives, surtout lorsqu'on ne possède pas les spectres de beaucoup de corps comportant la même fonction, mais où le reste de la molécule a subi des variations. Il peut arriver alors que, par l'introduction de la fonction spectralement inconnue, des bandes, dues à des vibrations de la partie connue de la molécule, soient déplacées et prises pour de nouvelles bandes caractéristiques de la fonction introduite. Si l'on opère sur un système en voie de transformation comme nous l'avons fait, on voit apparaître ou disparaître diverses bandes d'absorption et en connaissant les corps dont la concentration diminue ou augmente, on peut attribuer ces bandes à des substances ou à des fonctions bien déterminées. En outre nous devons mentionner que de tels changements se manifesteront uniquement dans les domaines de fortes absorptions typiques de la fonction à mettre en évidence spectralement. Ceci, parce que la concentration des autres corps existant dans le système et dont les bandes sont voisines de celles dont on veut connaître la position, augmente souvent d'une manière tellement marquée qu'une diminution de l'intensité d'une bande, surtout lorsque cette dernière est relativement faible, ne sera pas visible sur le spectrogramme. Aussi les bandes que nous avons signalées dans les tableaux comme spécialement caractéristiques des peracides, sont celles qui se trouvent dans une position éloignée des bandes auxquelles nous n'avions pas à nous intéresser, ces dernières répondant à des fonctions déjà connues au point de vue spectral.

Par exemple, il arrive souvent que l'intensité d'une bande que l'on sait se rapporter au groupe carboxyle, $-\text{COOH}$, augmente fortement et que près d'elle, une autre bande attribuable au peracide décroisse. Comme une augmentation de l'intensité de l'absorption se traduit sur les spectrogrammes par un élargissement de

la première bande en question, la diminution de celle de la seconde peut se trouver masquée, surtout si elle est déjà faible. Ainsi dans le cas de la condensation, dite de la benzoïne, une seule bande nouvelle est apparue, très forte, et de fréquence 973 cm^{-1} . C'est donc cette bande qui doit être attribuée au groupe $\text{C}_6\text{H}_5\text{—C—C—C}_6\text{H}_5$.

Du fait de la superposition de bandes caractéristiques avec celles dûes à d'autres groupements, il est souvent difficile d'attribuer à ces bandes les intensités qui leur reviennent en propre.

IX. Remarques générales

En nous basant sur les résultats obtenus lors de l'étude de l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque, résultats qui ont montré que, dans ce cas particulier, le seul produit intermédiaire, décelable à l'aide des spectres d'absorption infrarouge, est l'acide perbenzoïque, nous avons fait des recherches sur d'autres aldéhydes en utilisant le même procédé d'investigation.

En admettant que les autres aldéhydes se comportent comme l'aldéhyde benzoïque, nous avons pu mettre en évidence dans les spectres d'absorption infrarouge de leurs solutions, après autoxydation, des bandes qu'un examen approfondi nous permet d'attribuer aux peracides correspondants.

Nous avons également poursuivi les travaux sur l'aldéhyde benzoïque et le peracide benzoïque. Nous avons trouvé que ce dernier possède une bande de fréquence 883 cm^{-1} qui n'avait pas été décelée lors des précédentes expériences. Cette bande doit être attribuée à la liaison —O—O— ou «pont d'oxygène» et se manifester dans le même domaine spectral chez les peracides, peroxydes et hydroperoxydes. Or tel est bien le cas avec tous les corps que nous avons examinés*).

Tous les peracides sont caractérisés par quatre bandes principales se trouvant chacune dans une région spectrale définie. Celles des peracides aromatiques se situent entre $1180\text{—}1270$, $1080\text{—}1110$, $1030\text{—}1070$ et $875\text{—}885\text{ cm}^{-1}$; celles des peracides aliphatiques se placent entre $1125\text{—}1165$, $1065\text{—}1130$, $1010\text{—}1110$ et $840\text{—}880\text{ cm}^{-1}$. La bande de fréquence la plus élevée, bien marquée, paraît être typique pour tous les peracides. Elle subit un déplacement accentué lorsqu'on passe de la série aromatique à la série aliphatique; de tels déplacements n'ont rien d'exceptionnel et ont été observés dans beaucoup de recherches sur la spectrographie d'absorption infrarouge. Comme nous l'avons dit plus haut, la bande existant entre 840 et 885 cm^{-1} est attribuable au «pont d'oxygène». Il est difficile de se prononcer dès maintenant sur l'origine des autres bandes et nous nous sommes borné à formuler quelques hypothèses à ce sujet.

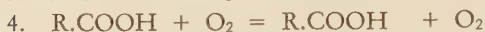
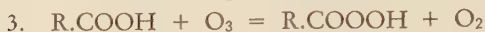
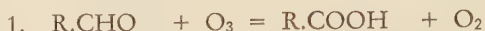
Nous avons établi que l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque donne toujours le peracide, que ce soit avec l'oxygène seul, l'oxygène en présence de benzoate de cobalt dans la solution ou encore l'oxygène ozoné. Cependant l'ozone s'est montré le meilleur accélérateur de cette réaction.

Nous avons tenté de préparer l'acide peranisique à partir du peroxyde d'anisoyl par le même procédé que celui aboutissant à l'acide perbenzoïque à partir du peroxyde de benzoyle. Contrairement à ce qui se passe dans ce dernier cas, l'action de l'éthylate de sodium conduit à l'acide anisique et à un perester.

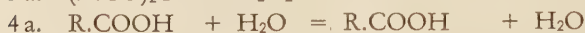
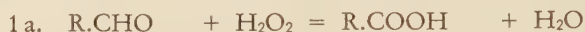
Nous avons étudié l'ozonation de l'acide benzoïque et décelé à l'aide de la spectrographie d'absorption infrarouge une réaction entre l'acide et l'ozone donnant le peracide. Ce fait nous a incité à envisager le comportement comme «oxydes» tels l'oxygène et l'eau et comme «peroxydes» tels l'ozone et l'eau oxygénée sur les

* Le peroxyde de benzoyle ne présente pas de bande caractéristique du «pont d'oxygène» dans la région spectrale de 880 cm^{-1} . Ainsi que nous l'avons mentionné, ce fait est en rapport avec la structure moléculaire (symétrique) de ce composé.

aldéhydes, acides et anhydrides. On peut en effet considérer schématiquement les réactions suivantes:



En admettant que l'ozone puisse se comporter comme un peroxyde, nous pouvons comparer son action à celle de l'eau oxygénée, tandis que celle de l'oxygène considéré comme un oxyde se comparera à celle de l'eau.



On voit que les «oxydes», comme l'eau et l'oxygène, donnent avec les aldéhydes des produits d'addition, tandis que les «peroxydes», comme l'ozone et l'eau oxygénée cèdent leur oxygène et se transforment en «oxydes», eau et oxygène moléculaire.

Cependant nous devons remarquer à propos de ces schémas réactionnels que l'emploi de faibles teneurs en ozone dans l'oxygène, lors de l'autoxydation des aldéhydes, ne met pas en jeu une réaction du type 1. associée avec une réaction du type 3., car, ainsi qu'il l'a été démontré par les nombreux travaux effectués sur ce sujet dans ce Laboratoire, la plus grande partie de l'ozone quitte le système sans avoir été consommé).

D'autre part, ainsi que nous l'avons dit, l'oxygène seul réagit avec l'aldéhyde selon la réaction du type 2., mais la durée de cette réaction est beaucoup plus longue qu'en présence d'ozone.

Nous avons examiné aussi la réaction de condensation de l'aldéhyde benzoïque en benzoïne pour voir si les produits intermédiaires de cette réaction étaient décelables par la spectrographie d'absorption infrarouge. Tel n'était pas le cas, ce qui montre que cette méthode d'investigation des systèmes chimiques en évolution n'est pas d'une portée générale.

RESUMÉ

Nous avons étudié avec des méthodes et un appareillage appropriés l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque et d'autres aldéhydes aromatiques et aliphatiques en cherchant à mettre en évidence les produits intermédiaires prenant naissance dans cette réaction à l'aide de la spectrographie d'absorption infrarouge.

Dans le cas de l'aldéhyde benzoïque, le seul produit intermédiaire décelable par cette méthode d'examen est l'acide perbenzoïque. Les recherches faites sur d'autres aldéhydes montrent que l'autoxydation de ces derniers donne également comme produit intermédiaire le peracide correspondant.

Nous indiquons les bandes d'absorption les plus caractéristiques des divers peracides étudiés et nous en discutons l'attribution.

L'ozone s'avère dans tous les cas comme un accélérateur de la formation du peracide; les expériences de spectrographie d'absorption infrarouge confirment ce que l'on avait déjà établi par voie chimique.

Deuxième Partie

Influence de la pression partielle de l'oxygène sur l'intensité des bandes d'absorption infrarouge de l'ozone.

Partie générale

Strong¹⁾, qui recherchait un procédé permettant l'étude de la répartition de l'ozone atmosphérique en fonction de l'altitude, a recouru à la spectrophotométrie dans l'infrarouge, en utilisant l'anomalie, que présente à l'égard de la loi de Beer-Lambert, la bande d'absorption de l'ozone située à $9,6\mu$ (1040 cm^{-1}). En effet cette loi n'est pas applicable à cette bande, en ce sens que l'intensité de l'absorption, pour une concentration absolue d'ozone constante, croît avec l'augmentation de la pression totale du système gazeux; c'est ce qu'avait constaté Strong en étudiant les mélanges d'ozone et d'oxygène, ce dernier gaz étant transparent à l'infrarouge.

Nous avons pensé que ce comportement anormal pourrait être lié à une interaction spécifique entre l'ozone et l'oxygène; une telle interaction aurait alors une commune origine avec l'action accélératrice exercée par l'ozone sur l'autoxydation des aldéhydes étudiée dans la première partie de cette thèse. Cependant Fabry²⁾, dont les travaux sur l'ozone atmosphérique font autorité, citant les travaux de Strong, fait observer que des recherches avec d'autres gaz additionnés à l'ozone seraient nécessaires pour établir l'interaction spécifique envisagée plus haut.

C'est en vue d'éclaircir ce point que nous avons entrepris les expériences qui font l'objet de notre étude. Or, le fait essentiel que nous avons constaté, est que l'anomalie s'observe également par addition à l'ozone d'autres gaz ou mélanges gazeux, azote, anhydride carbonique, argon, air saturé de vapeurs d'eau (ou de tétrachlorure de carbone à 20^0) qui ne présentent pas d'absorption dans l'infrarouge dans le domaine de $9,6\mu$. D'ailleurs, des recherches documentaires nous ont montré que de tels phénomènes avaient déjà été observés par d'autres expérimentateurs³⁾. Ils ont même fait l'objet d'une étude théorique relativement récente de Nielsen³⁾. Cet auteur a tenté de donner une explication de ce phénomène (basée entre autres sur des considérations cinétiques); en outre, il est arrivé à la conclusion que l'anomalie dont nous nous sommes occupé, pourrait être encore plus marquée pour certains gaz présentant des bandes susceptibles d'être dédoublées lorsque les observations sont faites avec un spectrophotomètre assez dispersif. Nous avons pu noter en effet que tel était bien le cas pour les mélanges gazeux contenant de l'oxyde de carbone dont la bande 2130 cm^{-1} ($4,8\mu$) est résoluble en deux avec notre appareil, si la fente est suffisamment fine. Nous avons également observé l'existence d'anomalies semblables avec d'autres mélanges renfermant de l'anhydride carbonique ou de l'ammoniac; en revanche, des vapeurs comme celles de l'éther diluées dans l'air, ont un comportement normal.

De l'ensemble de nos essais et des données de la bibliographie se dégage le fait que l'anomalie signalée par Strong pour l'ozone en présence d'oxygène, est un phénomène assez général; son explication, comme le remarque Nielsen, est encore incertaine et de nouvelles recherches seraient nécessaires.

Ci-après on trouvera l'exposé de nos observations se rapportant à l'ozone et à l'oxyde de carbone; ce sont les deux gaz que nous avons plus spécialement étudiés au sujet de la question à élucider.

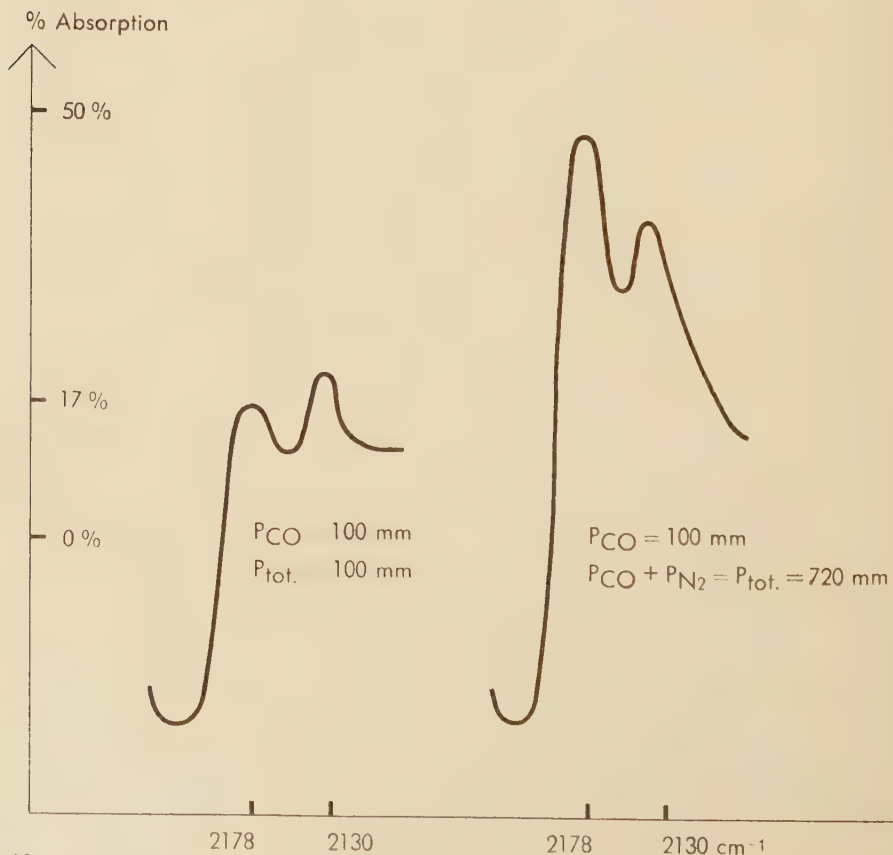
*) Angström (les indications bibliographique se trouvent dans l'index bibl. de Rev. mod. Phys. 1944, 16, 307), et Mlle v. Bahr ont déjà constaté cette anomalie, mais ces auteurs ont utilisé des dispositifs beaucoup moins dispersifs et sensibles que les spectrophotomètres pour infrarouge actuellement en usage.

Partie expérimentale

Essais sur l'ozone: On prépare un oxygène ozoné à 0,4 %, en volume, environ, d'ozone que l'on introduit dans une cellule pour gaz, servant aux mesures d'absorption, à la pression de 100 mm. On fait ensuite varier la pression totale par adjonction d'oxygène ou d'un des gaz additionnels mentionnés plus haut et tous transparents à l'infrarouge dans la région spectrale considérée; on détermine pour chaque pression la densité optique D de la bande de l'ozone à $9,6 \mu$. On constate que cette densité croît avec la pression et que pour tous les gaz (ou mélanges) essayés, le rapport de deux de ces densités, pour les pressions 100 et 725 mm, D_{725}/D_{100} est constant et égal à 1,11.

Ce résultat exclut complètement une interaction spécifique de l'oxygène sur l'ozone telle qu'elle pourrait se manifester à l'aide de la spectrographie d'absorption infrarouge. Quant à l'effet produit sur des bandes susceptibles de dédoublement, nous n'avons pu l'étudier sur la bande $9,6 \mu$ de l'ozone; celle-ci ne s'est pas montrée résoluble dans les observations faites avec notre appareil. En revanche, nous avons pu mettre en évidence un tel effet sur une bande de l'oxyde de carbone, comme nous l'exposons ci-après.

Essais sur l'oxyde de carbone: L'oxyde de carbone présente une bande à 2130 cm^{-1} résoluble en deux composantes de maxima 2178 et 2130 cm^{-1} lorsqu'on opère avec une fente suffisamment fine. Nous nous sommes servi, comme gaz additionnel, d'oxygène qui est complètement transparent dans ce domaine spectral.



La figure montre qu'avec l'oxyde de carbone seul, à la pression de 50 mm., les deux bandes 2178 et 2130 cm^{-1} ont une intensité à peu près égale, la dernière étant un peu plus marquée. Lorsque la pression totale du système gazeux est portée à 725 mm., par addition d'oxygène, l'absorption augmente considérablement et c'est la bande 2178 cm^{-1} qui se trouve être la plus intense. L'idée émise par Nielsen³⁾ se trouve ainsi confirmée expérimentalement.

Résumé et conclusions.

En ce qui concerne le but de notre étude, nous pouvons conclure que la non-spécificité de l'influence perturbatrice exercée par l'oxygène sur l'une des bandes d'absorption infrarouge de l'ozone exclut toute liaison entre ce phénomène et l'action accélératrice de l'ozone sur l'autoxydation des aldéhydes.

Index bibliographique.

1ère partie.

1. A. Bach, Mon. Scient. 49—50, 479 (1897).
2. Helv. chim. acta, 37, 345.
3. Helv. chim. acta, 37, 1346, 1954.
4. Fieser, Lehrbuch der org. Chemie, 1954, S. 794, Gattermann-Wieland.
5. Leadbeater, C. R. 1950.
- 5a. Elles sont cités dans le travail de Leadbeater.
6. Giguère, Journ. Chem. Phys. 18, 88, 1950.
7. Shreve, Anal. Chem. 1950, p. 831.
8. Briner et Lardon, Helv. chim. acta, t. 19, p. 1062, 1936.
9. E. Briner, Bul. Soc. Chim. Fr. (5) t. 15, p. 1, 1948.
10. Chem. Review, 1950, p. 1 (revue d'ensemble sur les peracides).
11. J. P. Wibaut, Bull. Soc. Chim. Fr. p. 966 (1950).
12. Jean Lecomte, Le Rayonnement Infrarouge, Paris, Vol. II, 1948.

2ème partie.

1. Strong, Journal Franklin Inst. 1941, p. 231.
2. Fabry, l'ozone atmosphérique, Paris, 1950.
3. Nielsen, Les lois d'absorption pour les gaz dans l'infrarouge, Rev. mod. Phys. vol. 16, p. 307, 1944.
- 3a. Cité ds. 3.

